<연구논문>

한국표면공학회지

J. Kor. Inst. Surf. Eng.

Vol. 46, No. 2, 2013.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2013.46.2.061>

단일 복합 타겟으로 스퍼터 코팅된 CIGS 박막의 형성과 열처리에 따른 미세구조 변화

송영식^{a,b}, 김종렬^{a*}^a한양대학교 금속재료과, ^b한국생산기술연구원

The Formation of CIGS Thin Films by Sputter Coating Using Single Composite Target and Change of Microstructure with Heat Treatment

Young Sik Song^{a,b}, Jongryoul Kim^{a*}^aDepartment of Metallurgy and Materials Engineering, Hanyang University, Ansan, Korea^bKorea Institute of Industrial Technology (KITECH), Incheon, Korea

(Received April 10, 2013 ; revised April 15, 2013 ; accepted April 27, 2013)

Abstract

Thin film solar cells have attracted much attention due to their high cell efficiency, comparatively low process cost, and applicability to flexible substrates. In particular, CIGS solar cells have been widely studied and produced because they demonstrated the highest cell efficiency. However, the deposition process of CIGS films generally includes the selenization process conducted at elevated temperature using toxic H_2Se gas. To avoid this selenization process, CIGS thin films were, in this study, deposited by RF sputtering using single composite CIGS target. In addition, the effects of sputtering bias voltage and heat treatment on the microstructural and morphological changes in deposited CIGS films were investigated and discussed.

Keywords: CIGS, Sputtering, Solar cell, Single composite target, Heat treatment, Microstructure

1. 서 론

과도한 화석연료의 사용으로 인한 연료 고갈의 우려와 탄산가스 배출로 인한 지구 온난화 문제로 인해 인류는 심각한 위기를 겪을 수 있는 인류 존망과 관련된 에너지 문제를 해결해야 할 상황에 처해 있다. 특히 국토면적이 적은 우리나라와 같은 경우 건물일체형이나 토지 점유 태양광 발전이라야 충분한 전력 생산에 기여할 수 있으며 에너지 자립과 지구 온난화 방지를 구현할 수 있을 것이다.

기존의 유리 기판 태양전지는 무게와 부피로 인해 건물이나 발전 차양에 적용이 어렵고 무리가 따르나 Flexible 기판을 사용하는 Flexible 박막 태양전지가 설치와 운영에 있어 적합하여 그 수요가 점

차 증가하는 추세이다. 특히 기존 실리콘 박막 태양전지보다 효율이 높아 Flexible CIGS 박막 태양전지는 많은 관심과 주목을 받고 있으며 앞으로 상용화되어 성장할 잠재력이 매우 높다¹⁾.

CIGS는 copper indium gallium diselenide를 말하며, 그림 1에 Flexible CIGS 태양전지의 구조와 각 층의 두께를 개략적으로 나타내었다²⁾. 기존의 CIGS 증착과정은 Co-evaporation이나 Sputter에 selenization 공정을 거쳐 CIGS 흡수층을 제조하는 공정이 일반적이다³⁾. 이때 Cu, In, 그리고 Ga은 스퍼터링으로 코팅되며, selenization은 독성의 H_2Se 가스 분위기에서 이뤄지게 되어 안전과 접근성, 그리고 경제성에 문제가 있다^{4,7)}. 따라서 본 연구에서는 독성의 H_2Se 가스 공급 없이 단일 복합 타겟 형태로 CIGS 타겟을 사용하여 스퍼터링하여 공정을 간단히 하면서 비교적 안전하고 경제성 있는 방법으로 CIGS

*Corresponding author. E-mail : jina@hanyang.ac.kr

n-type ZnO:Al	350-500nm
i-ZnO	50-90nm
n-type CdS	50nm
p-type CIGS	0.8-2.5 μ m
Molybdenum(Mo)	500-1500nm
Flexible substrate	

Fig. 1. Film structure and film thickness of flexible CIGS solar cell.

박막을 형성하고자 하였다⁸⁾.

코팅된 CIGS 층의 내부 결정구조와 두께, 원소별 조성, 표면 거칠기 등은 차기 연구에서 규명할 전기적 특성에 영향을 끼치는 인자로 알려져 있으며, 우선 CIGS 박막층의 미세조직과 결정구조, 표면거칠기 등을 열처리 전후 비교하며 살펴보고자 한다. 통상 CIGS 박막의 어닐링 처리는 550°C 정도에서 이뤄지는데, 550°C 전후의 온도인 500°C와 575°C에서 각각 CIGS 박막 스퍼터링 후의 열처리에 따른 CIGS 박막의 미세구조와 표면형태 등의 박막 물성 변화를 관찰하였다⁹⁻¹¹⁾. CIGS 스퍼터링은 절연타겟이므로 RF(radio frequency) 파워를 이용한 RF sputtering을 이용하였고, 기판 바이어스와 열처리에 따른 박막의 결정구조와 미세조직 변화도 함께 살펴보고자 하였다.

2. 실험

2.1 실험방법

CIGS 스퍼터링 조건은 크게 2가지로 나눌 수 있다. 스퍼터링 조건 1은 타겟에 인가된 RF 파워가 100 W, 공정 압력은 4 mTorr, 공정 시간은 30분으로 하였다. 스퍼터링 조건 2는 조건 1과 다른 조건은 모두 동일하고, 단지 RF bias를 인가하고, 이때 RF power가 50 W인 경우이다. CIGS 박막이 스퍼터링된 기판은 p-type (100) Si wafer를 이용하였다.

스퍼터링 후 각 조건에 대해 500°C와 575°C에서 각각 1시간씩 열처리를 한 시편도 준비하여 열처리에 따른 CIGS 박막의 미세조직의 변화를 관찰하였다.

2.2 분석방법

본 연구에서는 CIGS 박막의 결정구조는 Panalytical사의 X'pert MRD X-ray diffraction을 이용하여 25-55° 구간에 대한 결정피크 분석을 하였다. CIGS 코

팅 표면과 단면의 미세조직은 FEI사의 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscopy)인 Nova Nano SEM으로 분석하였다. 코팅내의 구성 원소의 원자퍼센트 비는 FE-SEM에 부착된 EDX(energy dispersive X-ray spectroscopy)를 이용하였다. CIGS 박막의 표면조도와, 표면형상을 살펴보고자 AFM(atomic force microscopy) 분석을 하였다. AFM은 Digital Instrument사의 Nanoscope Multimode IVA 모델을 이용하였고, scan size는 1-2 μ m, scan rate는 0.8031 Hz였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 박막증착 직후 CIGS film의 EDX 성분분석

표 1은 박막증착 직후의 기판 RF bias를 인가하지 않은 경우(a)와 RF bias 50 W를 인가한 경우의 CIGS 박막의 EDX 성분 분석 결과이다. 단일 복합 CIGS 타겟의 원자성분비(at%)는 Cu:In:Ga:Se = 25:17.5:7.5:50이었는데 bias를 인가하지 않은 경우는 표 1(a)에서 Cu:In:Ga:Se = 23.9:17.16:5.18:53.75로 나타났으며, bias를 50 W 인가한 경우는 표 1(b)에서 Cu:In:Ga:Se = 26.33:18.39:6.21:49.08였다. 타겟 성분에 비해 bias를 인가하지 않은 CIGS 박막은 Cu, In, Ga는 감소하였으나 Se는 증가하였다. 기판 bias를 50 W 인가한 CIGS 박막은 타겟 성분과 비교하면, Cu, In은 증가하였고, Ga와 Se는 감소하였다. 특히 bias를 50 W 인가한 CIGS 박막은 bias를 인가하지 않은 경우에 비해 Cu, In, Ga 모두 증가하였고, Se는 감소하였다. 이는 bias 인가에 따라 금속 원소들은 박막내로 더 많이 함유되고 비금속성 원소인 Se는 bias에 금속 원소보다 덜 민감하거나 Se의 선택적(preferential) 스퍼터링 효과에 기인한 것으로 생각된다.

Table 1. EDX composition analysis results for as-deposited CIGS thin films (a) without bias and (b) applying bias 50 W

(a) Element	Wt%	At%
CuL	18.76	23.90
GaL	04.46	05.18
SeL	52.43	53.75
InL	24.34	17.16

(b) Element	Wt%	At%
CuL	20.67	26.33
GaL	05.35	06.21
SeL	47.89	49.08
InL	26.09	18.39

Fig. 2. FE-SEM top view images of the as-deposited and post-annealed CIGS thin films at different annealing temperatures for 1 hour. The CIGS films of images (a), (b), and (c) were deposited without substrate RF bias. The CIGS films of images (d), (e), and (f) were deposited applying RF bias 50 W during sputtering.

3.2 박막증착 직후와 어닐링 후의 표면형상 FE-SEM 이미지 관찰

그림 2는 박막증착 직후(as-deposited)와 온도에 따라 열처리한 후의 CIGS 박막의 FE-SEM 표면이미지를 관찰한 결과로 (a), (b), 그리고 (c)는 기판 RF bias를 인가 안한(0 bias) 경우이고, (d), (e), 그리고 (f)는 bias 50 W를 인가한 경우를 나타낸다. 박막증착 직후의 bias를 인가하지 않은 CIGS 박막의 표면 이미지인 (a)와 bias를 50 W 인가한 박막증착 직후 CIGS 박막의 표면 이미지 (d)의 상태는 확연히 구별됨을 알 수 있다. 이미지 (a)에서 bias를 인가하지 않은 시편은 표면에 지름 100-200 nm 정도의 둥근 형태의 표면구조물이 존재하며, bias를 인가한 (d)의 경우는 전체적으로 윤곽이 크고 원호형으로 패인 듯한 비늘무늬 흔적이 관찰되었다. 이러한 비늘무늬 패인 형상은 박막이 성장하면서 면의 결정 방향과 적층구조가 bias에 의해 드러나 보이는 것으로 생각된다.

앞서 관찰한 박막증착 직후의 CIGS 박막 시편들을 각각 500°C와 575°C에서 열처리 후 표면형상을 관찰하였다. 기판 RF bias를 인가 안한 경우, (b)와 (c)는 각각 500°C와 575°C에서 열처리한 시편으로 열처리를 함에 따라 표면조직이 결정립이 미세하게 grain화 되는 경향을 보였고, 온도가 575°C일 때, CIGS 박막의 표면 상태는 더 매끄럽고 균일한 모습을 나타내었다. 기판 bias를 50 W 인가하여 증착 후 각각 500°C와 575°C에서 열처리한 시편인 (e)와 (f)에서 박막증착 직후의 표면이미지 (d)에서 보여

준 거친 표면이미지는 사라지고 500°C의 경우 (e)에서 (c)의 575°C에서의 표면이미지와 유사한 모습을 보여준다. 575°C로 열처리한 FE-SEM 이미지인 (f)에서 미세한 결정립의 형상은 사라지고 미세한 균열이 존재는 하나 전반적으로 표면의 평탄도는 더 좋아지는 것으로 나타난다.

3.3 박막증착 직후와 어닐링 후의 단면형상 FE-SEM 이미지 관찰

CIGS 박막의 단면이미지를 그림 3에 나타내었다. 박막증착 직후(as-deposited)와 온도에 따라 열처리한 후의 CIGS 박막의 FE-SEM 단면이미지를 관찰한 결과로 (a), (b), 그리고 (c)는 기판 RF bias를 인가 안한(0 bias) 경우이고, (d), (e), 그리고 (f)는 bias 50 W를 인가한 경우를 나타낸다. 기판 bias를 인가하지 않고 박막증착 직후의 CIGS 단면 이미지인 그림 3(a)에서 코팅 두께는 2.7 μm로 확인되며, 30분간 스퍼터링 한 결과를 환산하면 분당 900 Å의 증착속도를 나타낸다. bias를 50 W 인가하면서 스퍼터링한 그림 3(d)의 박막증착 직후의 CIGS 박막의 단면 이미지에서 코팅 두께는 0.93 μm로, bias를 인가하지 않은 경우에 비해 약 3배 정도 증착속도가 작아짐을 알 수 있다. 이는 RF bias 인가시 기판이 놓인 지그에 인가되는 음(-)의 전압을 갖는 self bias에 의해 박막이 치밀해지고 Ar 이온을 끌어당겨 기판과 스퍼터링 되어 코팅되는 CIGS 막의 에칭효과에 기인한 것으로 생각된다.

그림 2의 CIGS 박막 SEM 표면이미지에서 확인

Fig. 3. FE-SEM cross sectional images of the as-deposited and post-annealed CIGS thin films at different annealing temperatures for 1 hour. The CIGS films of images (a), (b), and (c) were deposited without substrate RF bias. The CIGS films of images (d), (e), and (f) were deposited applying RF bias 50 W during sputtering.

한 바와 같이 bias를 인가한 경우 박막증착 직후 표면이 더 거칠고 에칭효과로 패인 듯한 형상을 하고 있다. 이는 그림 3(d)의 SEM 단면 이미지에서 bias를 인가한 경우 박막증착 직후의 CIGS 박막 표면에 해당하는 단면 구조의 위 부분을 주목하면 관찰할 수 있다. 전체 CIGS 박막 두께의 10% 정도에 해당하고 내부 조직은 치밀하게 구성되어 있음을 확인할 수 있다.

바이어스를 인가하지 않은 시편에 대한 열처리 단면 이미지인 그림 3(b), (c) 및 바이어스를 50 W 인가하여 증착한 시편을 열처리한 단면이미지인 그림 3(e), (f)에서 CIGS 박막의 열처리 온도에 따른 FE-SEM 단면 이미지를 관찰하면 박막증착 직후의 단면 이미지에서는 특별한 결정립이 관찰되지는 않는다. 기판 bias를 인가하지 않은 상태로 스퍼터된 CIGS 박막을 500°C에서 열처리후 조직의 단면이미지인 그림 3(b)를 살펴보면, 미세한 결정조직으로 변하는 결정립화가 진행되었음을 관찰할 수 있다. 575°C의 더 높은 온도로 열처리후의 단면 관찰 이미지인 그림 3(c)에서 결정립의 성장으로 생각되는 조직이 관찰되었고 미세한 결정립이 줄어들고 결정립이 커진 것을 볼 수 있다. 기판 bias를 50 W 인가하며 스퍼터링한 후 500°C로 열처리 후엔 그림 3(e)에서와 같이 약간의 미세한 결정립이 보이나 기판 bias를 인가하지 않은 CIGS 시편을 500°C에서 열처리한 조건의 시편 단면 이미지(b)와는 달리 커다란 결정립이 관찰된다. 기판 bias 50 W 인가한 CIGS 박막을 575°C로 열처리한 후의 시편은 그림

Fig. 4. X-ray diffraction peaks of as-deposited CIGS thin films (a) without substrate bias and (b) with bias 50 W. (c) XRD peaks of single composite CIGS target used in this study.

3(f)와 같이 조밀하게 밀집한 형상으로 결정성장이 진행됨을 보여준다.

3.4 단일 타겟 스퍼터링에 의한 CIGS 박막의 결정 구조

그림 4(a)는 bias를 인가하지 않고 스퍼터링한 CIGS 박막의 증착 직후 관찰한 XRD peak를 나타낸다. 뚜렷한 peak가 관찰되지 않아 amorphous 구조를 갖는 것으로 생각된다. 이는 그림 3(a)의 bias를 인가하지 않은 박막증착 직후 CIGS 박막의 SEM 단면 이미지에서 뚜렷한 결정립의 흔적이 나타나지

않은 것과 일치한다. Bias를 50 W 인가하면서 스퍼터링한 직후 CIGS 박막의 XRD 결과인 그림 4(b)에서는 CIGS의 (112) peak 위치 또는 인근의 peak가 관찰되며 이는 bias로 인해 결정구조의 변화가 생긴 것으로 판단된다. 앞서 그림 3(d)의 bias를 50 W 인가한 CIGS 박막의 증착직후 SEM 단면 이미지에서 결정립으로 생각되는 조직은 확인하기 어려워 비정질로 생각했으나 sub-micron 이하의 조직에서 미세한 결정립이 존재하거나 SEM으로 확인하기 힘든 결정상이 존재할 가능성이 있음을 보여주는 결과이다. 한편 그림 4(c)는 본 연구에 사용된 CIGS 단일 복합 타겟의 XRD에 의한 결정구조 peak로, 26.91°에서 (112) peak, 44.65°에서 (220) peak, 그리고 52.95°에서 (312) peak들이 각각 관찰되었다.

CIGS 단일 복합 타겟으로 스퍼터링시 기판 bias를 인가한 경우와 인가하지 않은 경우에 대해서 각각 1시간 열처리를 실시하였다. 열처리 후의 스퍼터링된 CIGS 박막의 결정구조를 그림 5에 나타내었다.

기판 bias를 인가하지 않은 CIGS 박막의 열처리에 따른 XRD peak 변화를 그림 5(a)와 (b) peak인 ‘without bias, 500°C’와 ‘without bias, 575°C’ 그래프에 각각 나타내었다. ‘without bias, 500°C’는 500°C에서 열처리한 경우로 CIGS (112) peak가 관찰되며, 575°C에서 열처리한 CIGS 박막의 결정구조 peak를 나타내는 ‘without bias, 575°C’는 다소 (112) peak 세기는 감소하나 (312) peak의 세기가

증가하였음을 알 수 있다. 이는 열처리 온도에 따라 방향성이 다른 결정립들이 성장했음을 보여주는 것으로 생각된다.

기판 bias를 50 W 인가한 CIGS 박막의 열처리에 따른 XRD 분석 결과를 그림 5(c)와 (d) peak ‘bias 50 W, 500°C’와 ‘bias 50 W, 575°C’ 그래프에 나타내었다. 그림 5(c) ‘bias 50 W, 500°C’ peak는 기판 bias를 50 W 인가한 CIGS 박막을 500°C에서 열처리한 후 측정한 XRD peak를 보여주는데 CIGS (112) peak의 세기보다 (312) peak의 세기가 상대적으로 더 크게 나타났고 44.51° 부근의 (220) peak는 상당히 작아졌음을 보여준다. 한편 (312) peak는 기존의 (312) peak 위치보다 오른쪽으로 쏠려 있음을 알 수 있는데 이는 CIGS 스퍼터링과 더불어 기판에 RF bias 50 W를 인가함으로써 인해 나타나는 현상으로 생각된다. 한편 기판 bias를 50 W 인가하고 스퍼터링한 CIGS 박막을 575°C로 열처리한 후 측정한 XRD 분석 결과인 그림 5(d)의 ‘bias 50W, 575°C’ 그래프에서 (112) peak가 증가하였고, (312) peak는 감소하였다. 기판 bias를 인가하지 않은 경우와 달리 이 경우는 (112) peak가 증가하는 것으로 볼 때, 결정립의 크기가 더 커지고 있는 것으로 생각된다. 동일한 bias 50 W에서 형성된 CIGS 박막이지만 열처리 온도에 따라서 우선 성장하는 결정방향이 존재할 가능성을 보여준다. 이러한 결정립의 크기와 상태는 CIGS 박막의 전기적 특성과 밀접한 관련이 있으며, CIGS 태양전지의 성능에 영향을 가져올 수 있을 것으로 생각된다.

Fig. 5. X-ray diffraction peaks of CIGS thin films with or without substrate bias according to heat treatment: (a) sputtered without bias, annealed at 500°C, (b) sputtered without bias, annealed at 575°C, (c) sputtered with bias 50 W, annealed at 500°C, (d) sputtered with bias 50 W, annealed at 575°C, and all cases were annealed during 1 hours, respectively.

3.5 CIGS 박막의 AFM 분석 결과

기판 bias를 인가하지 않고 CIGS를 스퍼터링 한 후 500°C와 575°C에서 각각 1시간 열처리한 시편들에 대한 AFM 분석 결과와 bias를 50 W 인가하면서 CIGS를 스퍼터링한 후 500°C와 575°C에서 각각 1시간 열처리한 시편들을 AFM 분석한 결과를 그림 6에 나타내었다. 기판 bias를 인가하지 않고 스퍼터링 후 500°C에서 열처리한 CIGS 박막의 표면조도는 Ra 1.627 nm이며, bias를 50 W 인가하고 스퍼터링 후 500°C에서 열처리한 CIGS 박막의 표면조도는 Ra 0.478 nm로 bias를 인가하면서 스퍼터링 후 500°C에서 1시간 열처리한 CIGS 박막의 표면조도가 더 낮아짐을 확인할 수 있다. 기판 bias를 인가하지 않고 스퍼터링한 후 575°C에서 열처리한 CIGS 박막의 표면조도는 Ra 0.980 nm이며, 기판 bias를 50 W 인가하고 스퍼터링 후 575°C에서 열처리한 CIGS 박막의 표면조도는 Ra 0.143 nm로 기판 bias를 인가하면서 스퍼터링 후 575°C에서 1시간 열

Fig. 6. Surface roughness of CIGS thin films according to bias and annealing temperature.

처리한 CIGS 박막의 표면조도가 더 낮아짐을 관찰할 수 있다. 한편 동일 기판 bias 조건에서 스퍼터링 한 경우는 기판 bias를 인가하지 않고 스퍼터링 후 500°C에서 열처리한 CIGS 박막의 Ra는 1.627 nm이며, 575°C에서 열처리한 CIGS 박막의 표면조도는 Ra 0.980 nm로 기판 bias를 인가하지 않고 스퍼터링 후 575°C에서 열처리한 CIGS 박막의 표면조도가 500°C에서 열처리한 CIGS 박막의 표면조도보다 더 낮아짐을 알 수 있다. 역시 동일 기판 bias 조건인 bias를 50 W 인가하면서 스퍼터링 후 500°C에서 열처리한 CIGS 박막의 Ra는 0.478 nm인데 기판 bias를 50 W 인가하면서 스퍼터링 후 575°C에서 열처리한 CIGS 박막의 Ra는 0.143 nm로 동일 bias 50 W의 경우 열처리 온도가 575°C로 높아지면서 표면조도가 더 낮아졌음을 알 수 있다. 이는 열처리 온도에 따라서 표면조도가 낮아짐을 보여준 Zhang 등의 결과와 일치한다¹²⁾.

즉 스퍼터링시 동일 bias 조건에서는 열처리 온도가 높아질수록 CIGS 박막의 표면조도가 더 낮아졌고, 동일 열처리 온도 조건에서는 스퍼터링시의 bias를 50 W 인가한 경우가 표면조도가 더 낮아졌음을 AFM 분석 결과로부터 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는, 단일 복합 CIGS 타겟을 이용한 스퍼터링으로 CIGS 박막의 형성과 CIGS 박막의 bias와 열처리에 따른 결정구조 변화, SEM 표면 및

단면 이미지 관찰 결과, 그리고 AFM 표면조도 변화를 관찰하였다.

H₂Se 독성 가스를 사용하지 않고 단일 복합 CIGS 타겟을 사용하여 공정을 간단히 하면서 스퍼터링 공정만으로 CIGS 박막을 형성하고 bias를 인가하지 않은 경우와 bias를 50 W 인가한 경우의 열처리에 따른 결정구조가 비정질에서 미세 결정립화와 결정성장함을 확인하였다.

기판 bias를 50 W 인가하고 스퍼터링 한 CIGS 박막은 후속 열처리 없이도 CIGS (112) peak 위치 부근의 peak가 확인되었다. 이는 열처리 온도를 낮추거나 열처리 시간을 줄이면서 CIGS 박막의 형성과 결정화를 유도할 수 있는 가능성을 보여주는 결과이다.

동일 기판 bias 조건에서는 열처리 온도가 높아질수록 CIGS 박막의 표면조도가 더 낮아졌고, 동일 열처리 온도 조건에서는 기판 bias를 50 W 인가하면서 스퍼터링 한 CIGS 박막의 표면조도가 더 낮았는데 이는 표면조도가 CIGS 태양전지의 효율에도 영향을 미칠 수 있기 때문에 향후 CIGS 박막의 전기적 특성 평가시 박막 물성 향상에 영향을 줄 수 있는 인자로서의 가능성을 추후 확인해 볼 필요가 있다.

후 기

본 연구는 한국생산기술연구원의 기관고유사업으로 수행한 생산기반기술개발사업 ‘연성태양전지 제

조를 위한 대면적 표면처리 기술'의 세부 과제로 수행하였으며, 이에 관계자 여러분들께 감사의 말씀을 올립니다.

참고문헌

1. R. Wuerz, A. Eicke, M. Frankenfeld, F. Kessler, M. Powalla, P. Rogin, O. Yazdani-Assl, *Thin Solid Films*, 517 (2009) 2415.
2. Neelkanth G. Dhere, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 90 (2006) 2181.
3. D. Abou-Ras, M. A. Contreras, R. Noufi, H.-W. Schock, *Thin Solid Films*, 517 (2009) 2218.
4. M. Kaelin, D. Rudmann, A. N. Tiwari, *Solar Energy*, 77 (2004) 749.
5. G. S. Chen, J. C. Yang, Y. C. Chan, L. C. Yang, W. Huang, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 93 (2009) 1351.
6. Alan E. Delahoy, L. Chen, M. Akhtar, B. Sang, S. Guo, *Solar Energy*, 77 (2004) 785.
7. Markus E. Beck, A. Swartzlander-Guest, R. Matson, J. Keane, R. Noufi, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 64 (2000) 135.
8. C. Suryanarayana, E. Ivanov, R. Noufi, M. A. Contreras, J. J. Moore, *Thin Solid Films*, 332 (1998) 340.
9. F. Kessler, D. Herrmann, M. Powalla, *Thin Solid Films*, 480-481 (2005) 491.
10. K. Herz, A. Eicke, F. Kessler, R. Wächter, M. Powalla, *Thin Solid Films*, 431-432 (2003) 392.
11. T. Nakada, *Thin Solid Films*, 480-481 (2005) 419.
12. L. Zhang, Q. He, W.-L. Jiang, F.-F. Liu, C.-J. Li, Y. Sun, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 93 (2009) 114.